

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340837

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
// H05B 33/14

(21)Application number : 11-195232

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1999

(72)Inventor : ISHIKURA TAKEFUMI
HORIUCHI KENJI
YAMASHITA SATOSHI
KAWAMURA AKI
NAKAMURA KAZUO
NAKAMURA KENICHI
IDE TAKAHIRO

(30)Priority

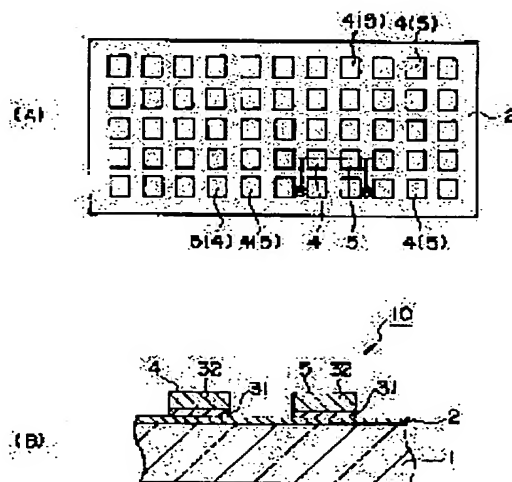
Priority number : 11075895 Priority date : 19.03.1999 Priority country : JP

(54) ULTRAVIOLET LIGHT EMITTING DIAMOND DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a small and simple current injection ultraviolet light emitting diamond device.

SOLUTION: A free stimulation recombination light emission ultraviolet light emitting diamond device is composed of a vapor phase synthesized diamond substrate 1 which is made of vapor phase synthesized diamond crystal, in which free stimulation recombination light emission (235 nm) caused by current injection is dominant, a surface conductive layer 2 formed on the surface of the diamond substrate 1 and electrodes 4 and 5 formed on the surface conductive layer 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340837

(P2000-340837A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

デマコード(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A 3 K 0 0 7

// H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

Z 5 F 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-195232

(22) 出願日 平成11年7月9日 (1999.7.9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-75895

(32) 優先日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 石倉 威文

東京都大田区池上5-16-1-206

(72) 発明者 堀内 賢治

神奈川県川崎市中原区小杉町2-220

(72) 発明者 山下 敏

東京都世田谷区代田1-32-2

(72) 発明者 河村 亜紀

東京都目黒区中目黒4-13-21-D119

(74) 代理人 100100701

弁理士 住吉 多喜男 (外2名)

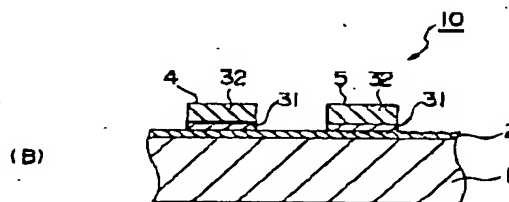
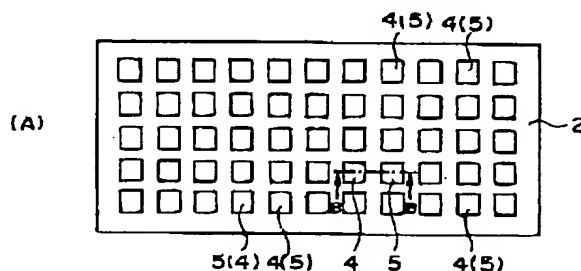
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド紫外線発光素子

(57) 【要約】

【課題】 小型で簡便な電流注入型ダイヤモンド紫外線発光素子を提供する。

【解決手段】 高品質な気相合成ダイヤモンド1と、ダイヤモンドの表面に設けた表面伝導層2と、該表面伝導層2の上に設けた電極4、5とからなり、電流注入によって発光する自由励起子再結合発光(235nm)が支配的である気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子。



(2)

特開2000-340837

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相合成ダイヤモンド結晶を用いた電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項2】 上記電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるとは、300nm以下の波長域において、自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きいことを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項3】 上記気相合成ダイヤモンド結晶中の窒素濃度が90ppm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項4】 上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項5】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、単結晶である請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項6】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、ホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶である請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項7】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、多結晶である請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項8】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、成長面側の結晶である請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項9】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、室温でのカソードルミネッセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が得られることを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項10】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、-190℃でのカソードルミネッセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項11】 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、表面が導電層を形成しており、該導電層に電極を形成したことを特徴とする請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項12】 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、表面が水素終端されて導電層を形成しており、該水素終端層に電極を形成したことを特徴とする請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発

光素子。

【請求項13】 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、ホウ素が添加されて導電性が付与されていることを特徴とする請求項1ないし請求項12のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項14】 上記気相合成ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度が60ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項13のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項15】 上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中のホウ素の濃度がホウ素原子数/炭素原子数比で1000ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項14のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項16】 上記気相合成ダイヤモンド結晶中の実効アクセプタ濃度が、赤外吸収分光法による定量で20ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項15のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項17】 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、-190℃でのカソードルミネッセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光がホウ素束縛励起子再結合発光に対しピーク強度で0.1倍以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項16のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録/読出処理、フォトリソグラフィ、光加工、蛍光体励起光源等の分野で用いることが可能な紫外線を発する、気相合成ダイヤモンドを用いたダイヤモンド紫外線発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線は、波長が短いことからこれを用いた微細加工が可能となり、例えば、光記録/読出処理に用いて記録密度を上げる、半導体微細加工装置に用いて実装密度を上げる等のさまざまな需要がある。

【0003】この紫外線の光源としては、重水素ランプやエキシマ・レーザなどが挙げられる。しかし、重水素ランプは紫外線発光が低効率で、低輝度である。また、エキシマ・レーザは、ガスをを用いているために、大型でかつ水冷が必要で取り扱い不便であり、危険物質（ハロゲン）を使用するものもある。このように、従来の紫外光源には、いろいろ使用上の不便があった。

【0004】また、ダイヤモンドも紫外線を発光する材料として知られていた。このダイヤモンド紫外線発光素子は、小型で高効率、高輝度であり、かつ安全性にも優れている。

【0005】従来のダイヤモンド発光素子としては、例えば（1）特開平4-240784号公報、（2）特開

(3)

特開2000-340837

平7-307487号公報、(3)特開平8-330624号公報等に記載されている。

【0006】これらの従来のダイヤモンド発光素子は、ダイヤモンドにホウ素をドーピングしている。これらの従来のダイヤモンド発光素子の紫外線発光は、不純物または格子欠陥に起因する紫外線発光が支配的であり、ダイヤモンド固有の波長の短い235nmで発光する自由励起子再結合発光は支配的ではなかった。さらに、これらの刊行物には、自由励起子再結合発光についての説明があるが、これはダイヤモンドの特性を確認するために、外部から電子線を照射して発光させるカソードルミネセンス(CL)法によって測定した結果を説明しているにすぎない。

【0007】ダイヤモンド紫外線発光素子を考える場合、こうした不純物・欠陥起因の発光は固有発光より波長が長いために、短波長発光素子の機構としては不利である。また、発光強度を向上させるためには、高密度の欠陥もしくは高濃度の不純物を結晶に導入せねばならず、この結果として結晶品質が低下して紫外線発光の強度を低下させる。さらに、不純物・欠陥の導入で誘起された波長の異なる発光ピークが注入エネルギーの一部を消費してしまい、有用な紫外線発光の効率も低下させる。こうした理由で、不純物・欠陥起因の発光は、電流注入型発光素子の機構としては実用的でない。

【0008】これに対し、自由励起子再結合発光は、各材料における固有の発光であり、一般にその材料から得られる発光の中で最も波長が短く、かつ状態密度も高いため、実用的な高輝度発光素子を実現する上で最も望ましい。ダイヤモンドにおいては、自由励起子再結合発光に関連する固有のスペクトルがCL法などの分析手法により調べられている。室温でのダイヤモンドの自由励起子再結合発光のエネルギーは波長229nmに相当するが、実際には、235nm、242nm、249nm、257nm付近に現われるフォノンサイドバンド群の発光が主として観測される。一般的には、これらを全て含めて「自由励起子再結合発光」と呼ばれるが、特に紫外線発光素子として好適なのは、235nm付近のエネルギーを有する発光であり、ここではこの発光を「自由励起子再結合発光」という。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、これまでのダイヤモンド紫外線発光素子は、発光層を形成している発光層ダイヤモンド結晶の品質が十分でなく、多くの不純物や欠陥を含んでいた。このため、電流注入型発光素子として構成した場合、実用上最も有利な自由励起子再結合発光(波長235nmなど)について、十分な発光強度を得ることができなかった。

【0010】本発明の目的は、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光が支配的な電流注入励起発光素子を、気相合成ダイヤモンドを用いて提供すること

にある。

【0011】例えば、特開平7-307487号公報に記載されている発光素子のスペクトルにおいては、ダイヤモンド本来の発光である自由励起子再結合発光(235nm)の強度が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光(238nm)の強度に対して明らかに小さく、数分の1以下となっている。これに対し、本発明のダイヤモンド発光素子の場合には、自由励起子再結合発光が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子の発光強度に対して大きく、強度比において数倍以上であることを特徴としており、これを以て、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光と定義する。

【0012】図10を用いてこれを説明する。図10は、本発明にかかるダイヤモンド発光素子と、従来のダイヤモンド発光素子の紫外領域における電流注入による発光状況を示す特性図である。実線は、本発明にかかるダイヤモンド発光素子の特性を、破線は従来のダイヤモンド発光素子の特性を示している。図から明らかなように、本発明にかかるダイヤモンド発光素子は、自由励起子再結合発光による発光である235nmに主ピークが出現しており、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238nmの強度に比して極めて大きくなっている。しかしながら、従来のダイヤモンド発光素子は不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238nmに主ピークを生じ、自由励起子再結合発光による発光である235nmでは強度が小さくなっている。すなわち、本発明では、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光を得ることができる。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ダイヤモンド紫外線発光素子において、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的である素子とした。

【0014】請求項2の発明は、請求項1のダイヤモンド紫外線発光素子において、電流注入発光において自由励起子再結合発光が支配的であるとは、300nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きいと定義される。

【0015】請求項3の発明は、請求項1または請求項2のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中の窒素濃度を90ppm以下とした。

【0016】請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200ppm以下とした。

【0017】請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、

(4)

特開2000-340837

気相合成ダイヤモンド結晶を、単結晶とした。

【0018】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶を、ホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶とした。

【0019】請求項7の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶を、多結晶とした。

【0020】請求項8の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶として、成長面側の結晶を用いた。

【0021】請求項9の発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶が、室温でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が得られるものである。

【0022】請求項10の発明は、請求項1ないし請求項9のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶が、 -190°C でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上であることとした。

【0023】請求項11の発明は、請求項1ないし請求項10のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶の表面に導電層を形成し、この導電層上に電極を形成した。

【0024】請求項12の発明は、請求項1ないし請求項11のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶の表面を水素終端して導電層を形成しており、この水素終端層上に電極を形成した。

【0025】請求項13の発明は、請求項1ないし請求項12のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶に、ホウ素を添加して導電性を付与した。

【0026】請求項14の発明は、請求項1ないし請求項13のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を60ppm以下とした。

【0027】請求項15の発明は、請求項1ないし請求項14のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中へのホウ素の導入量をホウ素原子数/炭素原子数比で1000ppm以下とした。

【0028】請求項16の発明は、請求項1ないし請求項15のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中の実効アレクセブク濃度を、赤外吸収分光法による定量で20ppm以下とした。

【0029】請求項17の発明は、請求項1ないし請求

項16のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶が、 -190°C でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光がホウ素終端励起子再結合発光に対しピーク強度で0.1倍以上であることを特徴とする。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構造を、図1を用いて詳細に説明する。図1

(A)は、ダイヤモンド結晶基板上に多数の電極を設けた状態を模式的に示す平面図であり、図1(B)は、図1(A)のB-B線での断面を模式的に拡大して示す断面図である。以下、この実施の形態を実施例1という。

【0031】この自由励起子再結合発光紫外線発光素子は、表面を水素終端したダイヤモンド多結晶膜を用いて構成される。水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10は、ドーパント以外の不純物や格子欠陥を微量にしか含まない気相合成によって得た高品質のダイヤモンド結晶層1と、その表面を水素終端処理して電気伝導性を付与した表面伝導層2と、該水素終端層上に形成した第1の電極4と、第2の電極5とから構成される。第1の電極4及び第2の電極5は、ダイヤモンドとの接着性を良好とするために水素終端層2上に設けたクロム(Cr)層31と、この上に形成された金(Au)層32とから構成される。

【0032】水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10を構成するダイヤモンド結晶層1は、モリブデン(Mo)基板上に誘導結合型高周波熱プラズマ気相合成法(RF熱プラズマCVD法)を用いて製造される。このダイヤモンド結晶層1は、無添加気相合成結晶として構成され、不純物や格子欠陥を微量にしか含まない高品質のダイヤモンド結晶を形成している。

【0033】このダイヤモンド厚膜は、下記の成長条件で作製される。

【成長条件】

RF入力：45kW

圧力：200Torr

ガス：Ar；31.8リットル/min, H₂；11.2リットル/min, CH₄；0.17リットル/min

ガス純度：Ar；99.9999%, H₂；99.99999%, CH₄；99.99999%

成膜時間：30時間

基板温度：約900℃

基板：モリブデン(Mo)板、直径：50mm、厚み：5mm

膜厚：100μm

成膜後、ダイヤモンド厚膜を生成させたMo基板を酸を用いて溶解して、ダイヤモンドの自立膜を得た。

【0034】まず、ラマン散乱について説明する。試料

(5)

特開2000-340837

中に照射された光子が結晶内のフォノンと相互作用し、このフォノンのエネルギー分だけ波長がずれた光子として放出される現象をラマン散乱という。ラマン散乱分光法とは、その放出光(散乱光)をスペクトル分解して測定することにより、結晶内の格子欠陥、応力、不純物等に関する情報を得る試料評価法である。

【0035】ダイヤモンド結晶においては、固有のラマン散乱のピークが1332[1/cm]ないし1333[1/cm]に現れる。そのピークの半値全幅は、特に格子欠陥密度と窒素密度に敏感であり、格子欠陥密度や窒素などのドーパント以外の不純物濃度が低くなるほど狭くなる。したがって、ラマン散乱分光法は、ダイヤモンドの電流注入により励起された自由励起子再結合発光を主たる発光として用いる紫外線発光素子の結晶評価に有用である。

【0036】試料に対して、Arレーザ励起(波長約514.5nm)でラマン・スペクトルを測定するラマン散乱分光法による観測の結果、ラマンシフト1332~1333[1/cm]付近でダイヤモンド固有散乱ピークの半値全幅は、膜の断面下部から上部へ行くに従って狭くなり、膜の上部では固有ピークの半値全幅が約2.0[1/cm]以下となった。すなわち基板に近い、膜の裏面より成長面側のダイヤモンドの結晶性が優れていることが判明した。ここでいうピーク値の半値全幅とは、いわゆるFWHM(Full Width at Half Maximum)のことである。

【0037】次に、CL測定について説明する。CL測定とは、真空中に置いた試料に電子線を照射し、その時に試料から放出される発光をスペクトルとして測定する試料評価方法である。試料温度に応じて得られるスペクトルは変化する。この評価方法において観測される自由励起子再結合発光は、低濃度の格子欠陥や不純物の存在によっても阻害されるため、その発光強度が高いほど、ダイヤモンドの完全性が高いと言える。CL法による発光スペクトルの測定によって得た評価によれば、ダイヤモンド本来の発光である自由励起子再結合による紫外線発光はダイヤモンドの成長面側(表側)で強く生起し、不純物や欠陥起因である可視領域における発光は基板に接していた側(裏側)で強くなる。すなわち、多結晶ダイヤモンド結晶の成長面は欠陥が少なく高品質であり、基板に接していた側は結晶性が格段に劣ることが判明した。

【0038】前記RF熱プラズマCVD法で作製したダイヤモンド膜(多結晶ダイヤモンド結晶)1は、基板と接していた側は平坦であるが、成長側は凹凸が激しいので、成長側をダイヤモンドペーストを用いて研磨して平滑にする。両面が平坦にされたダイヤモンド膜1を、1mm×2mm程度の板状に切り出す。

【0039】この無添加の気相合成ダイヤモンド膜1は、絶縁性であるので、電気伝導性を持たせるために、マイクロ波プラズマ気相合成装置(MW-CVD装置)

によって、水素プラズマ中で表面を水素終端処理する。この処理によりダイヤモンド膜1の表面は、水素終端され導電性を呈する。

【0040】気相合成ダイヤモンド膜の表面を水素終端する方法は、例えば、特開平8-139109号公報に示されている。ここで、水素終端とは、成長させたダイヤモンド結晶の表面の炭素原子のダングリングボンドすなわち余った結合手に水素原子が結合して終端した状態をいう。例えば水素プラズマ中でダイヤモンド結晶を処理することによって水素終端したダイヤモンド結晶を得ることができる。

【0041】表面水素終端処理は、下記の条件で行う。

【表面水素終端処理条件】

MW出力: 600W

水素流量: 500ml/min

処理時間: 10分

基板温度: 900℃

冷却時間: 30分

冷却中も水素ガスを流しつつけて、処理の完全性をより高める。

【0042】この水素終端したダイヤモンド結晶膜の水素終端層上に電極を作製する。電極の作製手順を図2を用いて説明する。モリブデン(Mo)基板上に気相合成法によって成長させた後、基板上から剝離した高品質の気相合成ダイヤモンド膜1の研磨面11上を、上記処理によって水素終端して水素終端層2を設ける(図2(A))。

【0043】上記ダイヤモンド膜1を、クロム(Cr)をターゲットとした直流スパッタリング装置中において、基板温度200℃、500V、1Aで20秒間スパッタリングを行い、水素終端層2上に厚さ500ÅのCr層31を成膜する。引き続いて、金(Au)をターゲットとして、基板温度200℃を保持し、700V、1Aで5分間スパッタリングを行い、前記Cr層31上に厚さ2000ÅのAu層32を成膜する(図2(B))。

【0044】次に、Au層32上に例えばスピンコーティングによりポジフォトリジスト層を形成した後、大気中で80℃の温度で30分間乾燥後、マスクアライナーを用いて不必要部分に紫外線を露光し、フォトリジスト用現像液で露光部分を除去し、大気中で130℃の温度で30分間乾燥することで、レジストマスク6を形成する(図2(C))。この工程は、例えばフォトリジスト粘度100Cp、回転数3500rpm、15秒間の場合、紫外線露光量200mJ/cm²で行われた。

【0045】このレジストマスク6を用いて、Au層32及びCr層31をエッチングして、第1の電極4と第2の電極5を形成する(図2(D))。Au層32のエッチングはヨウ化アンモニウム水溶液を用いて処理し、Cr層31のエッチングは第二硝酸セリウムアンモニウム水溶液を用いて処理する。

(6)

特開2000-340837

【0046】その後、アセトンを用いてレジスト6を除去して、図1に示した、水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10を形成する。

【0047】このようにして得た、水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10の電流注入発光の測定結果を、図3を用いて説明する。図3は、自由励起子再結合発光の状況を説明する自由励起子再結合発光スペクトルの測定結果であり、横軸に波長(nm)を、縦軸に発光強度(任意目盛)をとっている。

【0048】試料は、ダイヤモンド膜合成時に成長面側の結晶性が高くなるので、成長面側に電極を付加した。測定は、室温において、隣接する電極4と電極5間に220Vの直流電圧を印加し、1.0mAの電流を流して行われた。

【0049】図3から明らかなように、235nm付近にピークがあり、この波長は、電流注入によって生じる自由励起子再結合発光による紫外線発光と判定できる。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発光ピークは確認可能な強度以下である。図3の結果により、表面を水素終端したダイヤモンド多結晶膜において、結晶性の高い試料では、電流注入により従来では得られていなかった自由励起子再結合発光による紫外線が支配的となった。従来は、不純物発光や欠陥起因の紫外線発光が主体であったのに対して、この発明によれば自由励起子再結合発光が支配的な点で特徴的である。

【0050】次に、ダイヤモンド基板上にマイクロ波プラズマ気相合成法(MW-CVD法)でホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶である水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子について説明する。以下、これを実施例2という。

【0051】実施例2にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の構造を、図4を用いて説明する。図4は、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の断面を模式的に一部拡大して示す断面図であり、平面形状は、図1(A)とほぼ同様なので省略する。

【0052】水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100は、高压ダイヤモンド結晶12の表面に高品質のダイヤモンド単結晶膜13をホモエピタキシャル成長によって作製し、ダイヤモンド単結晶膜13の表面を水素終端して電気伝導性を呈する水素終端層2を設け、この上に図1に示した実施例1と同様に、電極4および電極5を設けて構成される。電極4, 5はそれぞれクロム層31と金層32とから構成される。

【0053】ホモエピタキシャル成長によるダイヤモンド結晶膜の成膜は、MW-CVD装置を用いて以下の条

件で作製した。

【成長条件】

基板: 1b(100) 高压ダイヤモンド結晶

MW出力: 500W

ガス: CH_4 ; 0.2% in H_2 , 流量500ml/min

ガス純度: CH_4 ; 99.9999%, H_2 ; 99.9999%

温度: 870℃

合成圧力: 40Torr

合成時間: 64.5時間

合成終了後、水素のみで10分間処理し、水素ガス中で冷却した。

【0054】この手法によって得たダイヤモンド結晶は、基板がダイヤモンドであることから、成膜後も基板から剥がすことができないので、以後のプロセスと測定においても、ホモエピタキシャル膜は基板ごと用いている。

【0055】上記の工程によって得たダイヤモンド結晶も無添加で絶縁性を有しているのので、表面を以下の条件で水素終端処理して電気伝導性を付与する。

【表面水素終端処理条件】

圧力: 40Torr

MW出力: 600W

基板温度: 900℃

処理時間: 10分

冷却時間: 30分

【0056】上記処理によって得た水素終端ダイヤモンド単結晶13の水素終端層2上に、電極4及び電極5を製造する。この工程は、図2に示した方法と同様である。

【0057】CL法によって得た上記ダイヤモンド単結晶膜の品質の評価を図5を用いて説明する。図5は、横軸に波長(nm: 紫外領域~可視光領域)を示し、縦軸は真空中、-190℃で測定したCLの発光強度を任意目盛で示している。

【0058】図5から明らかなように、ホモエピタキシャル成長させたダイヤモンド単結晶膜のCLによる結晶評価では、自由励起子再結合発光が紫外領域に認められ、可視光領域の格子欠陥に基づく発光はほとんど認められないことから、高い結晶性を有していることがわかる。

【0059】以下、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の電流注入発光特性を説明する。電流注入発光は、隣接する電極4及び電極5間に220Vの直流電圧を印加し、50μAを流して測定した。

【0060】図6は、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いた自由励起子再結合発光の状況を説明する室温における電流注入(EL)による自由励起子再結合発光の紫外領域におけるスペクトルであり、横軸に波長(nm)

(7)

特開2000-340837

を、縦軸に発光強度（任意目盛）をとっている。この図から明らかなように、水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子においても、235nm付近に明確なピークが存在し自由励起子再結合発光が得られている。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発光ピークは確認可能な強度以下である。

【0061】図7は、図4に示した水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の電圧-電流特性である。

【0062】この結果、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100においても、室温で電流注入による自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光素子を得ることができた。

【0063】次に、高圧ダイヤモンド結晶基板上にMW-CVD法でホウ素（B）を添加してホモエピタキシャル成長させたホウ素添加MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド結晶を用いてダイヤモンド紫外線発光素子を構成した例を説明する。ダイヤモンドはホウ素を添加するとp型半導体となり、電気伝導性を持つことが知られている。ただし、本発明においては、ホウ素添加は結晶に電気伝導性を付与して電流注入型素子を構成するために行うのであって、ホウ素起因の発光を得るためではない。以下、これを実施例3という。

【0064】実施例3にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110の構造を、図8を用いて説明する。図8は、ホウ素添加ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110の断面を模式的に一部拡大して示す断面図であり、平面形状は図1（A）とほぼ同様なので省略する。

【0065】ホウ素添加ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110は、高圧ダイヤモンド結晶12の表面に高品質のホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜21をホモエピタキシャル成長によって作製し、このホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜21上に図1に示した実施例1と同様に、電極4および電極5を設けて構成される。電極4、5はそれぞれクロム層31と金層32とから構成される。

【0066】ホモエピタキシャル成長によるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜の成膜は、MW-CVD装置を用いて以下の条件で作製した。

〔成長条件〕

基板：1b（100）高圧ダイヤモンド結晶

MW出力：600W

ガス：CH₄：0.1% in H₂、ホウ素（B）：50ppm（=B/C）、流量500ml/min

ガス純度：CH₄：99.9999%，H₂：99.9999%

温度：900℃

合成圧力：40Torr

合成時間：135時間

処理：合成前；基板をエタノールで洗浄の後10分間H₂プラズマ処理

合成後；10分間H₂プラズマ処理、H₂中で冷却

【0067】上記の条件で得たホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を過水硫酸（H₂SO₄+H₂O₂）中で煮沸して表面導電層を除去した後に、図2に示すプロセスと同様にホウ素添加MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子を形成した。

【0068】このようにして得た、ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110の電極4、5間に150Vの電圧を印加し、約1mAの電流注入を行った。

【0069】上記ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の室温下での電流注入スペクトルを図9を用いて説明する。図9に示したように、この素子においても自由励起子再結合発光による235nmでのピークを有する紫外線発光を得ることができた。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発光ピークは確認可能な強度以下である。

【0070】従来のホウ素添加ダイヤモンド結晶を用いた紫外線発光素子は、ホウ素由来の束縛励起子発光による紫外線発光が支配的であった。一方、上記実験の結果、ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子は、電流注入によって自由励起子再結合発光による紫外線発光が支配的であることを観測することができた。すなわち、この実施の形態では、ホウ素はダイヤモンド結晶膜に導電性を付与するために添加されており、ダイヤモンド結晶は高結晶性であることから、紫外線の発光は、ダイヤモンド本来の自由励起子再結合発光として電流注入によって得ることができたものである。

【0071】この実施例3では、ホウ素添加ダイヤモンド結晶膜としてダイヤモンド基板上に成長させたホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたが、シリコンや金属など他の基板を用いることができるし、ホウ素添加ダイヤモンド結晶膜は単結晶であっても多結晶であってもよい。

【0072】以下、本発明にかかる気相成長ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子のCL法による結晶評価の結果と、電流注入による自由励起子再結合発光の有無を表1を用いて説明する。表1はRF熱プラズマCVD法およびMW-CVD法によって得た気相成長ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の発光特性を示す表である。

【0073】ここで、試料の実施例4、5および比較実施例1の発光素子は、実施例2と同様にMW-CVD法により作製した。作製方法のなかで異なるのは、下記の

(8)

特開2000-340837

合成条件のみである。

実施例4：メタン濃度；1.0%、MW出力；500W

実施例5：メタン濃度；0.30%、MW出力；500W

比較例1：メタン濃度；0.50%、MW出力；400W

また、比較例2、3は、実施例1と同様にRF-CVD

法により作製した。作製方法のなかで異なるのは、いずれもダイヤモンド自立膜の基板側の面を用いていることである。比較例2は研磨せずそのまま、比較例3は表面を10 μ mほど研磨して用いた。

【0074】

【表1】

試料	CLスペクトル測定による結晶性評価		電流注入による自由励起子再結合発光の有無
	-190℃での自由励起子再結合発光／可視発光強度比	室温での自由励起子発光の有無	
実施例1	0.2	有	有
実施例2	6.7	有	有
実施例4	34	有	有
実施例5	>100	有	有
比較例1	0.16	無	無
比較例2	0.01	無	無
比較例3	0.03	無	無

【0075】表1において、第2欄および第3欄はCLスペクトル測定による結晶性評価を示すもので、第2欄は-190℃における自由励起子再結合発光のピーク強度FEと不純物・欠陥起因の可視発光のピーク強度VBの比（FE／VB）を示し、第3欄は室温における自由励起子再結合発光の検出の有無を示している。第4欄は電流注入による自由励起子再結合発光の有無を示している。

【0076】表1から明らかなように、比較例1～比較例3では、-190℃でのCL法による結晶評価によれば、FE／VBは、それぞれ、0.16、0.01、0.03となるが、室温でのCL法による結晶評価では、自由励起子再結合発光はいずれも検出できなかった。この場合、室温での電流注入では、自由励起子再結合発光は得られなかった。

【0077】一方、本発明によるダイヤモンド紫外線発光素子（実施例1、2、4、5）では、-190℃でのCL法による結晶評価ではFE／VBは、それぞれ、0.2、6.7、34、100以上であった。また、室温でのCL法による結晶評価では、自由励起子再結合発光がいずれも明確に検出できた。この場合、室温での電流注入では、自由励起子再結合発光が明確に得られた。以上の結果により、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、-190℃でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光強度が可視発光強度に比して0.2倍以上でなければならないことが理解される。また、室

温におけるCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が観測されなければならないことが理解される。

【0078】以下、気相合成ダイヤモンド結晶紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光の窒素量依存性を説明する。上記ダイヤモンド紫外線発光素子の気相合成ダイヤモンド結晶合成時における雰囲気中の炭素原子量に対する窒素原子導入量と電流注入自由励起子再結合発光の有無の関係を測定した結果を表2に示す。

【0079】表2において、実施例2および比較例4、5は、いずれも水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いている。作製方法のなかで異なるのは、下記条件によるプラズマ雰囲気中への窒素添加量のみである。

実施例2：窒素原子数／炭素原子数比；100ppm以下

実施例6：窒素原子数／炭素原子数比；200ppm

比較例4：窒素原子数／炭素原子数比；2000ppm

比較例5：窒素原子数／炭素原子数比；20000ppm

なお、実施例2では意図的な窒素添加を行っていないが、合成に用いた水素およびメタンガス成分分析の結果、および合成装置のリーク量から計算した窒素濃度を記載した。

【0080】

【表2】

試料	合成時のプラズマ中の窒素濃度 (窒素原子数／炭素原子数比、ppm)	電流注入による自由励起子再結合発光の有無
実施例2	100以下	有
実施例6	200	有
比較例4	2000	無
比較例5	20000	無

(9)

特開2000-340837

【0081】この測定結果から、気相合成ダイヤモンド結晶の合成時における雰囲気中の窒素は、炭素に対して原子数比200ppm以下で電流注入自由励起子再結合発光を生起することが理解できる。さらに、この実施例6の試料中の窒素濃度を2次イオン質量分析法により測定したところ、90ppmという値を得た。したがって、ダイヤモンド紫外線発光素子を作製するためには、結晶中の窒素濃度が90ppm以下でなければならないことが理解できる。

【0082】以下、気相合成ダイヤモンド結晶紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光のホウ素量依存性を説明する。上記ダイヤモンド紫外線発光素子の気相合成ダイヤモンド結晶合成時における雰囲気中の炭素原子量に対するホウ素原子導入量と電流注入自由励

起子再結合発光の有無の関係を測定した結果を表3～表5に示す。

【0083】表3は、気相合成時のプラズマ中のホウ素原子数と炭素原子数の比B/Cと、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。表4は、赤外吸収分光(IR)法による結晶中の活性アクセプタ濃度(ppm)と、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。表5は、-190℃でのCLスペクトルにおける自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光の強度比(FE/BE)と、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。

【0084】

【表3】

試料	合成時のプラズマ中の ホウ素濃度 (ホウ素原子数/ 炭素原子数比, ppm)	電流注入による自由励起子再結合発光
実施例3	50	有
実施例7	1000	有
比較例6	1500	無
比較例7	3000	無
比較例8	5000	無

【0085】

【表4】

試料	IR測定による結晶中の 活性アクセプタ濃度(ppm)	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例3	2	有
実施例7	20	有
比較例6	測定限界以上	無
比較例7	測定限界以上	無
比較例8	測定限界以上	無

【0086】

【表5】

試料	-190℃でのCLスペクトル におけるFE/BE比*	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例3	2.3	有
実施例7	0.10	有
比較例6	0.03	無
比較例7	測定限界以下	無
比較例8	測定限界以下	無

*自由励起子再結合発光/ホウ素束縛励起子再結合発光強度比

圧力: 40 Torr

【0087】上記測定に用いた試料は、いずれもMW-CVD法により、ホウ素濃度以外は同一の下記の条件でホモエピタキシャル成長ダイヤモンド膜を作成した。

基板: 1b (100) 高圧ダイヤモンド結晶

MW出力: 600W

ガス: CH₄: 0.1~1.0% in H₂, 流量: 500ml/min

温度: 850~900℃

【0088】上記表において、B/Cは、気相合成時の、原料メタン(CH₄)に対するトリメチルボロン(B(CH₃)₃)の導入量を、ホウ素原子数/炭素原子数で表したものである。

【0089】IR定価によるホウ素濃度の定量は、室温での赤外吸収分光(IR)法による定量的方法(P.M.Chernko, H.Mstrong and R.E.Tuft, Phil. Mag., vol23, P313, 1

(10)

特開2000-340837

971)を用いて、実効アクセプタ濃度を測定した。具体的には、試料の赤外吸収スペクトルを顕微IR装置により測定し、波数1280 [1/cm]における吸光度 a_1 、または波数2800 [1/cm]における吸光度 a_2 を求める。結晶中のホウ素濃度が10ppm程度以上の場合は前者(a_1)が有効であり、それ以下の場合は後者(a_2)が有効である。両者の換算式は、 $a_2/a_1=22$ で示される。膜厚を d (cm)とした場合、下記の式で結晶中の実効アクセプタ濃度(N_A)を求めることができる。

$$N_A=0.086 \times a_1/d$$

【0090】二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy:SIMS)を用いて、ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を正確に定量した。SIMS法を用いることによって、アクセプタとして不活性なホウ素をも含めた全ホウ素濃度を測定することが可能である。ダイヤモンド結晶中のホウ素は荷電子帯からの深さ約350meVのアクセプタ順位を形成し、このうちいくらかが室温で活性化してアクセプタとして機能する。したがって、全ホウ素濃度に比べて室温下での赤外分光法による実効アクセプタ濃度は小さくなる。

【0091】-190℃においてCL法によって測定した自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光の強度比(FE/BE比)は、ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を間接的に表している。(H.Kawaradaら,Physical Review B, vol. 47, p. 3633-3637参照)

【0092】試料は、気相合成ダイヤモンド結晶合成時の雰囲気中の炭素原子量に対するホウ素原子量の比を異ならせ、この時の電流注入自由励起子発光の有無などを測定した。実施例3は合成時のB/C比が50ppmであり、実施例7は合成時のB/C比が1000ppmであり、比較例6は合成時のB/C比が1500ppmであり、比較例7は合成時のB/C比が3000ppmであり、比較例8は合成時のB/C比が5000ppmであった。

【0093】実施例3, 7では電流注入による自由励起子再結合発光を得ることができたが、比較例6, 7, 8では電流注入による自由励起子再結合発光を得ることができなかった。このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、合成時のプラズマ中のホウ素原子数と炭素原子数の比は1000ppm以下でなければならないことが理解できる。

【0094】IR法による結晶中の活性アクセプタ濃度の定量の結果、実施例3は2ppm、実施例7は20ppmであった。しかしながら、比較例6, 7, 8では、ホウ素濃度はIR法による測定限界以上であった。このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、IR測定法による結晶中の活性アクセプタ濃度は20ppm以下でなければならないことが理解できる。

【0095】-190℃で測定したCLでの自由励起子

再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光のピーク強度比(FE/BE)を測定の結果、実施例3は2.3、実施例7は0.10、比較例3では0.03であり、比較例7, 8では、それぞれ測定限界以下であった。このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、-190℃で測定したCLでの自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光のピーク強度比(FE/BE)は、0.10以上、すなわち0.1倍以上でなければならないことが理解できる。

【0096】実施例7と比較例6の試料中のホウ素濃度をSIMS法により分析したところ、それぞれ60ppmと300ppmという値を得た。したがって、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、SIMS法により分析した場合には、結晶中のホウ素濃度が60ppm以下でなければならないことが理解できる。

【0097】以上で述べてきたような、結晶中の窒素濃度やホウ素濃度を意図的に制限して電流注入型ダイヤモンド発光素子を製作するという観点は、従来技術では欠落していた。これは、従来のダイヤモンド発光素子が紫外線発光を得ているにしても不純物や格子欠陥の発光であって、本発明で利用しているダイヤモンド固有の自由励起子再結合発光を主たる発光機構として用いてはいなかったためである。

【0098】以上のように、本発明によれば、気相合成ダイヤモンドを用いて電流注入による自由励起子再結合発光が支配的である気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子を提供することができる。

【0099】以上の説明における、絶縁性のダイヤモンド結晶膜1は、単結晶であってもよくしくは多結晶であってもよい。さらに、ダイヤモンドへの電気伝導性を付与する方法としては、結晶表面を水素終端してもよく、またホウ素を添加してp型半導体としてもよい。

【0100】

【発明の効果】上記の説明のように、本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子は、短い波長の紫外線を電流注入により発生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態にかかる水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図。

【図2】本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の製造工程を説明する図。

【図3】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光(紫外線発光)の特性図。

【図4】本発明の第2の実施の形態にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図。

(11)

特開2000-340837

【図5】本発明にかかるダイヤモンド単結晶膜のCレスベクトル図。

【図6】本発明にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光（紫外線発光）の特性図。

【図7】本発明にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流-電圧特性図。

【図8】本発明の第3の実施の形態にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図。

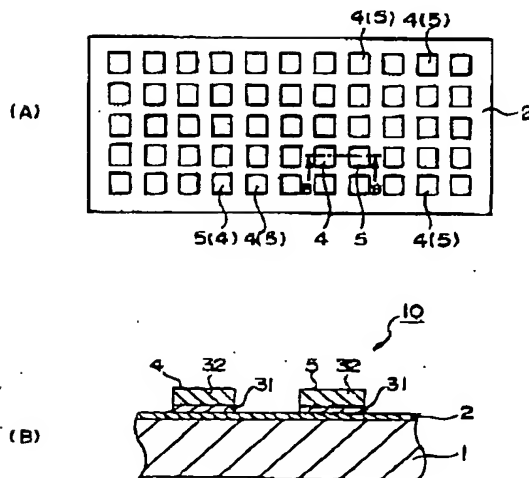
【図9】本発明にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光（紫外線発光）の特性図。

【図10】本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子と従来のダイヤモンド紫外線発光素子との自由励起子再結合発光の強度を説明する発光特性図。

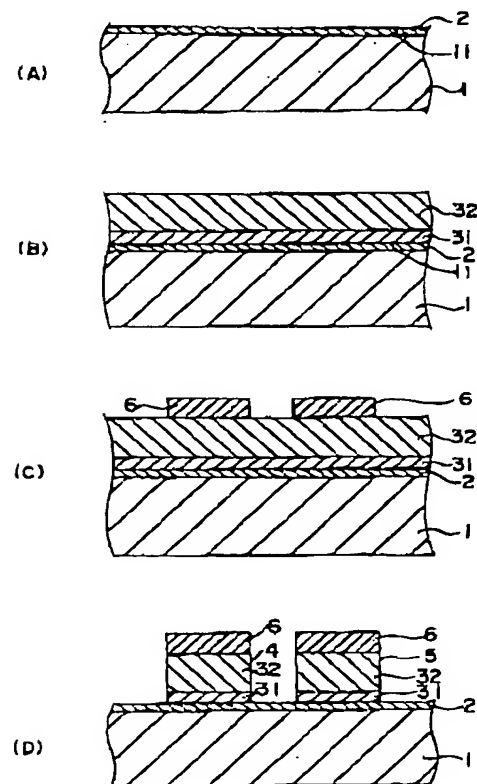
【符号の説明】

- 1 ダイヤモンド結晶膜
- 2 水素終端面（表面伝導層）
- 4, 5 電極
- 6 レジストマスク
- 10 水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子
- 11 研磨面
- 12 高圧ダイヤモンド基板
- 13 ダイヤモンド単結晶膜
- 21 ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜
- 31 クロム膜（接合層）
- 32 金膜
- 100 水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子
- 110 ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子

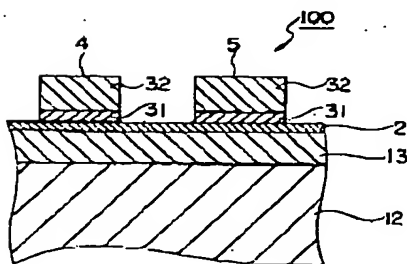
【図1】



【図2】



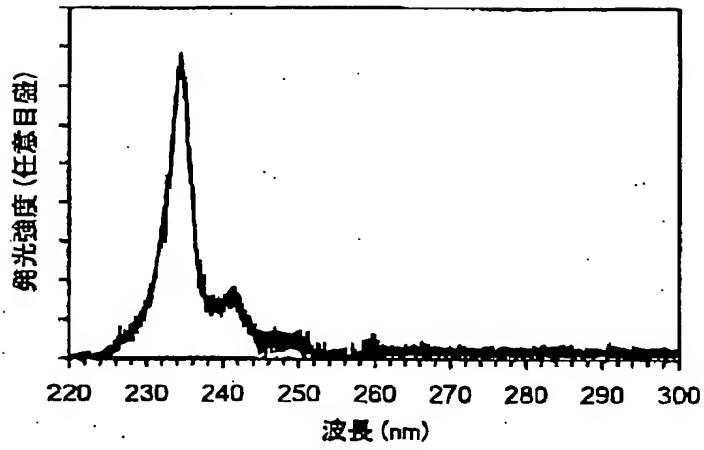
【図4】



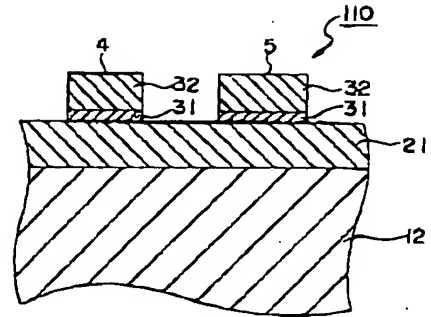
(12)

特開2000-340837

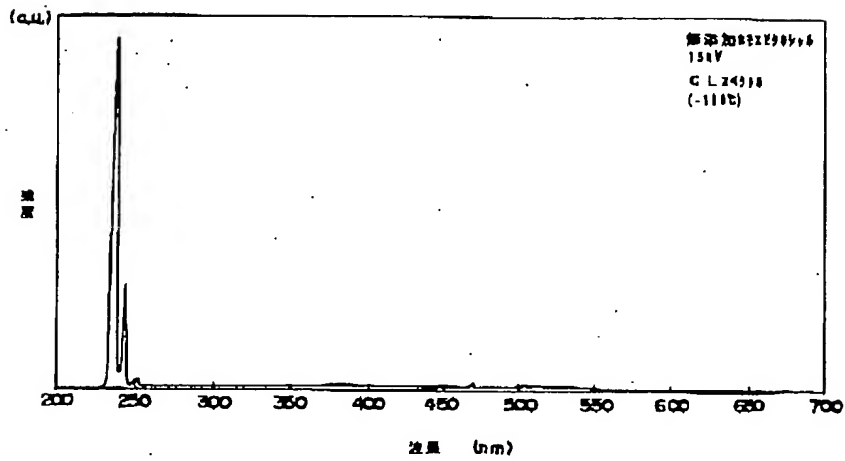
【図3】



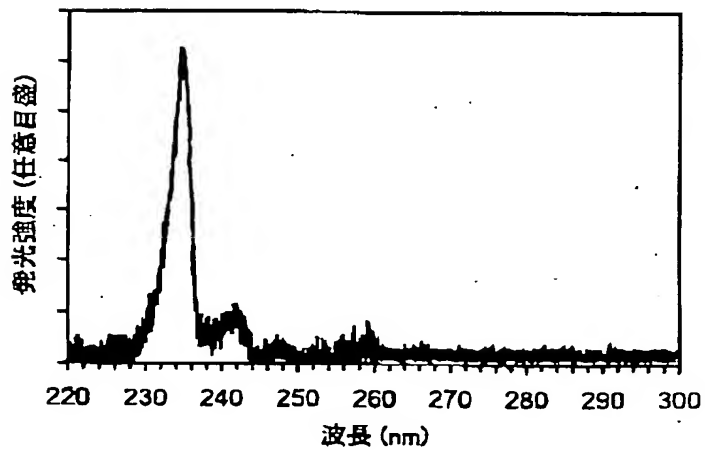
【図8】



【図5】



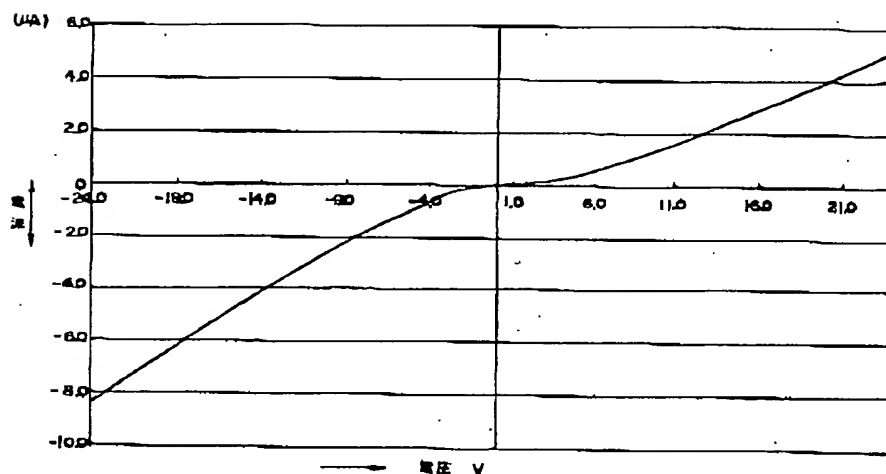
【図6】



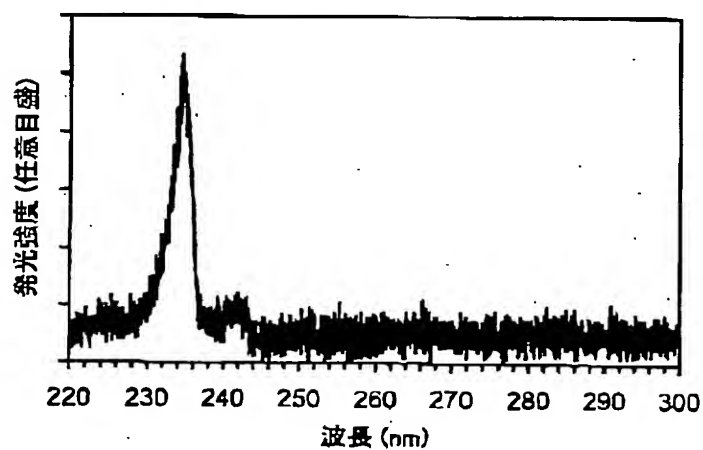
(13)

特開2000-340837

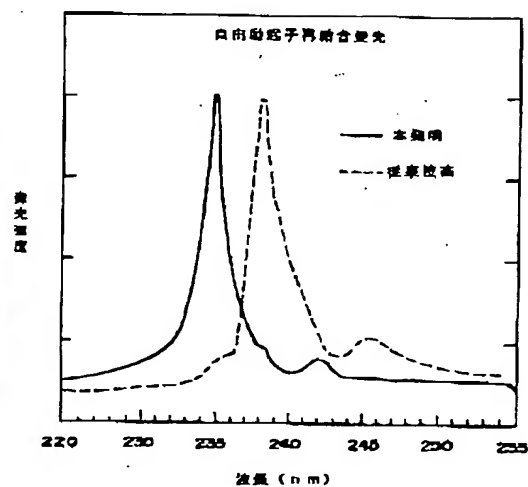
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 和郎
神奈川県横浜市南区永田台27-19
(72)発明者 中村 健一
東京都豊島区西巣鴨3-19-10-404

(72)発明者 井出 卓宏
神奈川県座間市栗原中央4-22-14
Fグループ(参考) 3K007 AB04 AB18 BA06 CA00 DA01
DB03 DC00 FA01
5F041 AA03 AA11 CA33 CA48 CA57
CA74 CA77 CA83 CA92